

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITEMENT DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/016628 A1

(51) Classification internationale des brevets² : C07F 7/14, 7/20, 15/00

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon, B.P. 62, F-69192 Saint Priest Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002301

(22) Date de dépôt international : 21 juillet 2003 (21.07.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02 10146 9 août 2002 (09.08.2002) FR
03 00284 13 janvier 2003 (13.01.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : GUENOUNI, Nathalie [FR/FR]; La Clairière, 5, rue de la Fondation Dorothée Petit, F-69540 Igny (FR). KAMDANI, Kamel [FR/FR]; 121, rue Challemeil Lacour, F-69008 Lyon (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARPO (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TJ, UG, ZM, ZW), brevet curasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publié :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PREPARING HALOGENOALKYLDIALKYLDIALKYLDIALKYLCHLOROSILANE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D' HALOGENOALKYLKYLDIALKYLALKYLCHLOROSILANE

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing a halogenoalkylalkylchlorosilane having formula (I): Hal---(R²R³)Si---(CH₂)_n---Hal by hydrogen silylation reaction of a reaction medium comprising a silane having formula (II): Hal---(R²R³)Si H and an alkene halide having formula (III): CH=CH-(CH₂)_{n-2}Hal, in the presence a catalytically-effective amount of a hydrogen silylation catalyst based on a platinum group metal. The inventive method is characterised in that, at the end of the hydrogen silylation reaction, the product formed having formula (I) and the platinum group catalytic metal are recovered. According to the invention, the catalytic metal recovery method is performed under the following conditions: a) the catalytic metal is recovered (1) directly from the reaction medium at the end of the reaction or (2) from the liquid distillation residue comprising the by-products and the platinum group metal, residue obtained after distillation of the reaction medium in order to separate the product having formula (I); b) the catalytic metal is recovered by bringing the reaction medium or the distillation residue into contact with an effective amount of a solid substance that absorbs the platinum group metal; and c) the adsorbent and the platinum group metal are separated so that said metal can be recovered. The invention can be used for the synthesis of 3-chloropropyldimethylchlorosilane with the recovery of the iridium-based catalyst.

A1

WO 2004/016628

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un halogénoalkylalkylchlorosilane de formule (I) : Hal (R²R³)Si---(CH₂)_n---Hal par réaction d'hydrogénosilylation, d'un milieu réactionnel comportant un silane de formule (II) : Hal---(R²R³)Si-H et un halogénure d'alcène de formule (III) CH=CH-(CH₂)_{n-2}Hal, en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'hydrogénosilylation à base d'un métal de la mine du platine, ledit procédé étant caractérisé en ce que, en fin de réaction d'hydrogénosilylation, on procède aux récupérations du produit formé de formule (I) et du métal catalytique de la mine du platine, la récupération du métal catalytique se faisant dans les conditions suivantes : a) la récupération du métal catalytique est effectuée : (1) soit directement sur le milieu réactionnel en fin de réaction, (2) soit sur le culot liquide de distillation comportant les sous-produits et le métal de la mine du platine, culot obtenu après distillation du milieu réactionnel pour en séparer le produit de formule (I); b) la récupération du métal catalytique est effectuée par mise en contact du milieu réactionnel ou du culot de distillation, avec une quantité efficace d'une substance solide adsorbant le métal de la mine du platine ; et c) on réalise la séparation de l'adsorbant du métal de la mine du platine en vue de récupérer ledit métal. Application à la synthèse de 3-chloropropyldiméthylchlorosilane avec récupération du catalyseur à base d'iridium.

BEST AVAILABLE COPY



- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE PREPARATION D' HALOGENOALKYLDIALKYLCHLOROSILANE

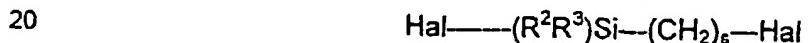
La présente invention concerne un procédé de préparation d'halogenoalkyldialkylchlorosilane.

5 Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de préparation de 3-chloropropyldiméthylchlorosilane, par hydrosilylation du diméthylhydrogénochlorosilane au moyen de chlorure d'allyle et d'un catalyseur à base d'un métal de la mine du platine et récupération dudit métal.

Dans ce type de réaction, les quantités de métal de la mine de platine 10 engagées sont souvent élevées dans le but d'obtenir un rendement satisfaisant. Cette quantité de catalyseur métal est généralement supérieure à 30 p.p.m. calculées par rapport au poids total du mélange réactionnel. Pour que le procédé reste économiquement intéressant, il est souhaitable de pouvoir récupérer le métal de la mine du platine pour pouvoir le réutiliser comme catalyseur.

15 La présente invention propose un procédé de préparation d'un halogenoalkyldialkylchlorosilane du type ci-dessus, comportant une étape de récupération du métal catalytique.

La présente invention concerne en effet un procédé de préparation d'un halogenoalkyldialkylchlorosilane de formule (I) :



par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant un silane de formule (II) :



et un halogénure d'alcène de formule (III) :



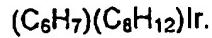
en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'hydrosilylation à base d'un métal de la mine du platine, formules dans lesquelles :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé, l'atome de chlore étant préféré,
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et

- s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,
ledit procédé étant caractérisé en ce que, en fin de réaction d'hydrogénosilylation,
on procède aux récupérations du produit formé de formule (I) et du métal
catalytique de la mine du platine, ledit métal se trouvant sous sa forme originale
5 de catalyseur ou sous une forme transformée, la récupération dudit métal
catalytique se faisant dans les conditions a), b) et c) suivantes :
a) la récupération du métal catalytique est effectuée :
10 1. soit directement sur le milieu réactionnel en fin de réaction,
2. soit sur le culot liquide de distillation comportant les sous-produits et le
métal de la mine du platine ou ses dérivés, culot tel qu'il est obtenu après
distillation du milieu réactionnel pour en séparer le produit de formule (I),
b) la récupération du métal catalytique est effectuée par mise en contact du milieu
réactionnel ou du culot de distillation, avec une quantité efficace d'une substance
solide adsorbant le métal de la mine du platine, et
15 c) on réalise la séparation de l'adsorbant du métal de la mine du platine en vue de
récupérer ledit métal.

Le métal de la mine du platine est choisi parmi le platine, l'iridium, le
palladium, le rhodium, le ruthénium et l'osmium, le métal préféré étant l'iridium.
Dans le cadre de cette disposition préférée, des catalyseurs à base d'Ir qui
20 conviennent sont en particulier :

- [IrCl(CO)(PPh₃)₂]
[Ir(CO)H(PPh₃)₃]
[Ir(C₈H₁₂)(C₅H₅N)P(C₆H₁₁)₃]PF₆
[IrCl₃]_nH₂O
25 H₂[IrCl₆]_nH₂O
(NH₄)₂IrCl₆
Na₂IrCl₆
K₂IrCl₆
KIr(NO)Cl₅
30 [Ir(C₈H₁₂)₂]⁺BF₄⁻
[IrCl(CO)₃]_n
H₂IrCl₆
Ir₄(CO)₁₂



Dans le cadre de la disposition encore plus préférée mentionnée ci-avant,
d'autres catalyseurs à base d'Ir qui conviennent encore mieux sont pris dans le
10 groupe des complexes de l'iridium de formule :

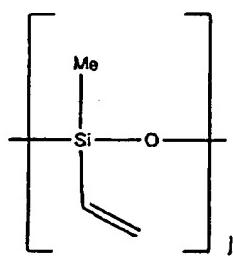
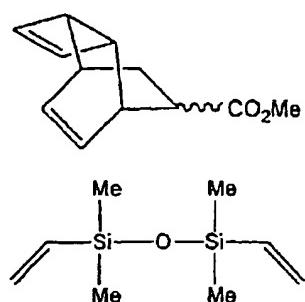
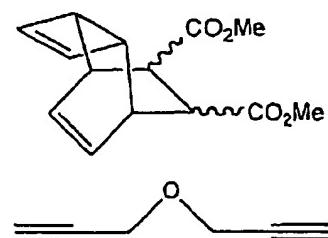


où :

- le symbole R^4 représente un ligand hydrocarboné insaturé comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, ledit ligant : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturation éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes comme par exemple un atome d'oxygène et/ou un atome de silicium ;
- le symbole Hal est tel que défini supra.

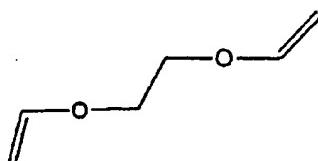
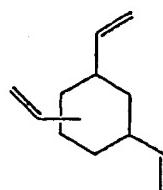
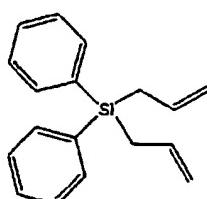
Comme exemple de complexes de l'iridium de formule (XII) qui conviennent encore mieux, on citera ceux dans la formule desquels :

- le symbole R^4 est choisi parmi le butadiène-1,3, l'hexadiène-1,3, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,5, le cyclododécatriène-1,5,9 et le norbornadiène, et les composés suivants de formule :



motif d'une structure linéaire ou cyclique

j : nombre entier ou fractionnaire allant de 3 à 7



- le symbole Hal représente un atome de chlore.

A titre d'exemples spécifiques de complexes de l'iridium qui conviennent
5 encore mieux, on citera les catalyseurs suivants :

di- μ -chlorobis(divinyltétraméthylsiloxane)diiridium,

di- μ -chlorobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,

di- μ -bromobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,

di- μ -iodobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,

10 di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,

di- μ -bromobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,

di- μ -iodobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,

di- μ -chlorobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,

di- μ -bromobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,

di- μ -iodobis(η -2,5-norbomadiene)diiridium.

Sans sortir du cadre de la présente invention, on peut utiliser, à côté du catalyseur à base d'un métal de la mine du platine, au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation.

- 5 A titre du (ou des) promoteur(s) optionnel(s) on peut citer : un composé, qui peut présenté par exemple la forme d'un ligand ou d'un composé ionique, pris en particulier dans le groupe formé par : un peroxyde organique ; un acide carboxylique ; un sel d'acide carboxylique ; une phosphine tertiaire ; un phosphite comme par exemple un phosphite éventuellement mixte d'alkyle et/ou d'aryle ;
- 10 une amine ; un amide ; une cétone linéaire ou cyclique ; une cétone linéaire ou cyclique ; un trialkylhydrogénosilane ; le benzothiazole ; la phénothiazine ; un composé de type métal trivalent-(C₆H₅)₃ où métal = As, Sb ou P ; un mélange d'amine ou de cyclohexanone avec un composé organosilicique comprenant un ou plusieurs groupe(s) \equiv Si-H ; les composés CH₂=CH-CH₂-OH ou CH₂=CH-CH₂-
- 15 OCOCH₃ ; une lactone ; un mélange de cyclohexanone avec la triphénylphosphine ; un composé ionique comme par exemple un nitrate ou un borate de métal alcalin ou d'imidazolinium, un halogénure de phosphonium, un halogénure d'ammonium quaternaire, un halogénure d'étain II.

Le (ou les) promoteur(s) optionnel(s), quand on en utilise un (ou plusieurs), est (sont) introduit(s) généralement en début de réaction, soit dans l'état ou il(s) se trouve(nt) normalement, soit sous forme d'un pré-mélange à base de : promoteur(s) + catalyseur(s) ; ou promoteur(s) + tout ou partie du diorganohalogénosilane de formule (II) ; ou promoteur(s) + tout ou partie de l'halogénure d'alcène de formule (III).

25 Le catalyseur peut être utilisé, et il s'agit là d'une autre disposition préférentielle, en milieu liquide homogène, comme cela est décrit dans JP-B-2.938.731 et EP-A-1 156 052. Dans ce cadre, la réaction peut être conduite soit de façon continue, soit de façon semi-continue, soit de façon discontinue. En fin d'opération on procède, comme indiqué ci-dessus, aux récupérations du produit 30 formé de formule (I) et du métal catalytique de la mine du platine.

Selon la présente invention, le mélange réactionnel ou le culot liquide de distillation est mis en contact avec une quantité adsorbante efficace d'un agent adsorbant solide.

L'adsorbant solide se présente généralement sous forme de poudre, d'extrudé, de granulé ou greffé sur un support comme la cellulose par exemple.

Comme adsorbant solide on recommande plus spécialement d'utiliser le noir de carbone; les charbons actifs; les tamis moléculaires qui sont le plus souvent des zéolites synthétiques, des silicalites ou des aluminosilicates métallique; des silices ; des alumines activées ; des charges adsorbantes à base de diatomite et de perlite ; des argiles activées et broyées à base de bentonite et d'attapulgite ; des résines échangeuses d'ions ; ou des résines de type amberlites ou amberlystes.

10 L'adsorption peut être mise en œuvre avantageusement en discontinu (i.e. en batch) par mise en contact d'un solide adsorbant du type poudre ou granulés avec le mélange réactionnel ou le culot de distillation. L'adsorption peut être mise en œuvre avantageusement encore en continu par mise en contact d'un solide adsorbant contenu dans une colonne ou un lit fixe ou une cartouche avec le 15 mélange réactionnel ou le culot de distillation. Le temps de contact peut varier de 5 minutes à 10 heures, de préférence entre 30 minutes et 7 heures en batch. La température peut varier de 5 à 150°C, de préférence de 10 à 30 °C.

La quantité d'adsorbant utilisée pour les charbons actifs, les tamis moléculaires, les silices, les alumines ainsi que les adjuvants minéraux est 20 fortement liée d'une part à la capacité d'adsorption spécifique relative à chacun des adsorbants qu'il est possible d'utiliser dans le cadre de l'invention et d'autre part aux paramètres de mise en œuvre telle que la température et la présence ou non d'un solvant.

La capacité d'adsorption (q) est exprimée en nombre de moles de métal de 25 la mine du platine adsorbé par kilogramme d'adsorbant utilisé. Cette quantité q est généralement comprise entre 0,01 et 5. Dans le cas où l'adsorbant est une résine échangeuse d'ions, la résine se caractérise par une valeur de capacité d'échange qui est spécifique pour chaque grade de résine et qui est relative à la fonctionnalité portée par cette résine. On exprime cette capacité d'échange en 30 général en meq/g pour un produit sec ou en meq/ml sur produit humide. On utilisera ces résines de préférences de telle manière que le rapport molaire entre la fonction portée par la résine et le métal de la mine du platine présent dans la

solution à traiter soit compris entre 1 et 30, de préférence entre 1 et 15 et, plus particulièrement entre 1 et 5.

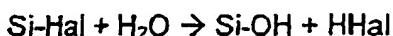
L'étape d'adsorption peut être mise en œuvre à pression atmosphérique ou sous pression réduite, et, éventuellement en présence d'un solvant inerte vis à vis de l'halogénure d'hydrogène HHal présent à l'état de trace dans le milieu (dans le cas où le culot n'est pas hydrolysé comme indiqué ci-après). On recommande d'utiliser les alcanes (de préférence en C₆ et C₇), les solvant aromatiques (toluène, xylène ou chlorobenzène), et les cétones.

La quantité d'halogénure d'alcène de formule (III) utilisée est de préférence de 1 à 2 moles pour 1 mole de silane de formule (II). Quant à la quantité de catalyseur(s) (i), exprimée en poids de métal de la mine du platine, elle se situe dans l'intervalle allant de 1 à 10 000 p.p.m., de préférence allant de 10 à 2000 p.p.m. et plus préférentiellement allant de 20 à 1000 p.p.m. basées sur le poids de silane de formule (II).

L'adsorbant solide, à la surface duquel le métal catalytique est adsorbé, est séparé du milieu réactionnel ou du culot de distillation par tout moyen convenable de séparation liquide/solide tel que filtration, centrifugation ou sédimentation. Le métal est ensuite séparé de l'adsorbant par tout moyen physico-chimique compatible avec ledit adsorbant.

Dans le cas où l'étape d'adsorption est conduite sur le culot de distillation, le procédé, selon une variante préférée de mise en œuvre, comporte en outre - après l'étape de distillation du milieu réactionnel - une étape supplémentaire de mise en contact du culot liquide avec de l'eau en présence éventuellement d'un solvant organique inerte vis-à-vis de HHal formé, en vue d'obtenir une phase aqueuse et une phase organique et d'hydrolyser ledit culot, ce qui permet de réaliser ainsi l'objectif d'inacter le culot réactif.

La réaction mise en œuvre consiste à transformer l'ensemble des fonctions Si-Cl présentent dans le culot de distillation en fonction silanol Si-OH et siloxane Si-O-Si en procédant par la mise en contact d'une solution aqueuse avec le culot de distillation suivant les réactions chimiques :



L'hydrolyse peut se faire en milieu acide ou basique. Si la réaction se fait en milieu acide, la solution aqueuse utilisée comme réactif peut être pré-acidifiée (à l'HHal par exemple) ou être constituée uniquement d'eau déminéralisée. Le pH de la solution évolue alors au cours de la réaction vers des valeurs inférieures à 7.

- 5 Dans ce cas, il est possible de réaliser une neutralisation de la phase aqueuse en fin d'hydrolyse en ajoutant une base. L'hydrolyse se fait de préférence en milieu basique de telle sorte que tout l'HHal soit éliminé. Il est recommandé d'effectuer la coulée du culot sur un pied de solution aqueuse. L'hydrolyse peut se faire à des températures comprises de -15°C à 80°C. La réaction étant exothermique, on 10 préfère réaliser la coulée du culot à des températures modérées comprises entre -10 et 30°C. Un contrôle de la température peut s'avérer nécessaire. En fin de coulée du culot, le milieu obtenu est biphasique constitué d'une phase organique et d'une phase aqueuse.

De préférence l'eau est ajoutée en quantité suffisante pour que l'HHal formé 15 ne soit pas à saturation dans la phase aqueuse.

Préférentiellement le produit de formule (I) est le 3-chloropropyl-diméthylchlorosilane, le produit de formule (II) est le diméthylhydrogénochlorosilane et le produit de formule (III) est le chlorure d'allyle. Dans ce cas l'halogénure d'hydrogène formé est HCl.

20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Dans les exemples ci-dessous on réalise tout d'abord une réaction d'hydrosilylation du diméthylhydrogénochlorosilane sur du chlorure d'allyle en présence de 500 p.p.m. de di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diridium par rapport au poids de diméthylhydrogénochlorosilane. Dans un réacteur muni d'un 25 agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un thermomètre. Le diméthylhydrogénochlorosilane est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel pendant 7 heures à une température de 38°C. Le milieu final ainsi obtenu constitue le milieu réactionnel qui est traité dans certains des exemples suivants. Le 3-chloropropyldiméthylchlorosilane est séparé du milieu réactionnel par 30 distillation et il reste un culot liquide de distillation contenant le catalyseur ; c'est ce culot de distillation qui est traité dans certains des exemples suivants.

Exemple 1 : récupération de l'iridium sur un culot de distillation ni dilué ni hydrolysé par 2% en poids de noir de carbone:

Dans un tétracol d'un litre équipé d'une agitation mécanique et respirant 5 sous atmosphère d'argon, sont introduits 208.85 g de culot de distillation contenant 1.2 % en poids d'iridium. Le milieu réactionnel est agité et chauffé à 60°C.

10 4.235 g de noir de carbone 2S commercialisé par la société CECA sont alors ajoutés et les conditions de température sont maintenues 1 heure. Le milieu est alors filtré sous pression d'argon sur filtre inox (0.5 µm). L'huile correspondant au filtrat ainsi que le gâteau sont récupérés et analysés en analyse élémentaire.

Les résultats obtenu sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après :

TABLEAU 1

Exemples		Ir **	C	H	Cl	Si	Σ
1	Huile avant traitement	1.2	39.3	7.8	33.1 (32.3) *	17.6	99.8
1	Huile traitement à 2% massique de noir de carbone et après filtration	0.83	40.4	8.2	32.2 (30.6) *	18.2	99.8
1	Gâteau après filtration issu du traitement à 2%	8.0	56.4	4.9	15.42 (14.1) *	9.2	93.9

15

** Les valeurs indiquées représentent la concentration massique en Ir dans le milieu considéré

Rq : valeurs arrondies au 10^{ème} du fait de l'instabilité des composés

* deuxième mesure

20 L'efficacité est de 30.8%.

La capacité du noir pour cette concentration de 3.07 mole d'Ir / Kg de noir 2S.

Exemples 2 : récupération de l'iridium sur un culot de distillation ni dilué ni hydrolysé par 5% en poids de noir de carbone :

5 Dans un tétracol d'un litre équipé d'une agitation mécanique et respirant sous atmosphère d'argon, sont introduits 194.2 g de culot de distillation identique à celui utilisé aux exemples 1 à 3 et contenant 1.2% en poids d'iridium. Le milieu réactionnel est agité et chauffé à 60°C.

10 9.75 g de noir de carbone 2S (CECA) sont alors introduits et les conditions de température sont maintenues 1 heure. Le milieu est alors filtré sous pression d'argon sur filtre inox. L'huile correspondant au filtrat ainsi que le gâteau sont récupérés et analysés en analyse élémentaire.

Les résultats obtenu sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après :

TABLEAU 2

15

Exemples		Ir (**)	C	H	Cl	Si	Σ
2	Huile avant traitement	1.2	39.3	7.8	33.1 (32.3) *	17.6	99.8
2	Huile traitement à 5% massique de noir de carbone et après filtration	0.63	38.7	7.8	31.8 (30.8) *	19.6	98.5
2	Gâteau après filtration issu du traitement à 5%	6.2	55.6	4.8	19.0 (18.6) *	9.3	94.9

Rq : valeurs arrondies au 10^{ème} du fait de l'instabilité des composés

* deuxième mesure

L'efficacité est de 47.5% .

20 La capacité du noir pour cette concentration de 1.243 mole d'Ir / Kg de noir 2S.

Exemple 3 : récupération de l'iridium par du noir de carbone sur un culot de distillation dilué et hydrolysé :

Le culot de distillation utilisé est préalablement hydrolysé en milieu acide :

- 5 Dans un tricol d'un litre muni d'une agitation mécanique, d'une sonde de température et d'un septum, le culot de distillation identique à celui utilisé dans les exemples 1 à 6, (50.12 g) est introduit à un débit de 2 ml/min via une pompe péristaltique sur un pied d'eau déminéralisée (500 7 g) très fortement agité (400tr/min). La température du milieu augmente passant de 21°C à 25,3°C en fin
10 de coulée. L'agitation est maintenue 1h30. L'ensemble du milieu est transvasé dans une ampoule à décanter et la phase organique est récupérée après ajout de 2x250 ml de toluène (phase A).

Une fraction de cette solution est dévolatilisée (50°C/70-mbars). Une huile fluide d'une couleur noire intense est récupérée et analysée:

- 15 % Ir : 0.55%
RMN ²⁹Si : absence de fonction de type SiCl
ES (extrait sec): 6.61 %

Traitemen t à 2% de noir de carbone 2S :

- 20 Une fraction de la phase toluénique (phase A) est récupérée (191.88 g) et introduite dans un monocol. 3.84 g de noir de carbone 2S sont introduits et le ballon est alors placé sur un rotavapor à 60°C et à pression atmosphérique. Le noir de carbone est alors récupéré par filtration sous pression sur filtre inox (0.5µm). Le gâteau est lavé à l'aide de 150 ml de toluène puis séché partiellement
25 par passage d'azote sur le gâteau.

La phase organique est dévolatilisée. L'huile obtenue est orangée et contient 0.18% d'iridium. Une masse de 5.95 g de gâteau est récupéré. Il contient 1.27% d'iridium.

- 30 L'efficacité est de 67.3%.
La capacité du noir pour cette concentration de $94.59 \cdot 10^{-3}$ mole d'Ir / Kg de noir 2S.

Double traitement à 5% de noir de carbone 2S :

Une fraction de la phase toluénique (phase A) est récupérée (157.65 g) et introduite dans un monocoll. 7.88 g de noir de carbone 2S sont introduits et le ballon est alors placé sur un rotavapor à 60°C et à pression atmosphérique. Le 5 noir est alors récupéré par filtration sous pression sur filtre inox (0.5µm). Le gâteau est lavé à l'aide de 150 ml de toluène puis partiellement séché par passage d'azote sur le gâteau.

La phase organique est conservée. 10.27 g de gâteau sont récupérés. Il contient 0.64% d'iridium.

10 Un second traitement est réalisé sur la phase organique. 7.88 g de noir de carbone 2S sont introduits dans le monocoll contenant la phase organique et le milieu est chauffé au rotavapor pendant 1 heure à 60°C. Le milieu est alors filtré. La phase organique récupérée après filtration (conditions identiques aux précédentes) est dévolatilisée. Une huile fluide très légèrement jaunâtre et limpide 15 est récupérée. Elle contient 355 p.p.m. d'iridium.

Le noir de carbone récupéré est partiellement séché. Il contient 865 p.p.m. d'iridium.

L'efficacité est de 93.5%.

La capacité du noir pour cette concentration de $1.892 \cdot 10^{-2}$ mole d'Ir / Kg de 20 noir 2S.

Exemple 4 : récupération de l'iridium par du noir de carbone 2S (CECA) sur un culot de distillation dilué et hydrolysé :

25 L'hydrolyse est réalisé en milieu basique.

La matière première utilisée est le culot de distillation identique à celui des exemples précédents mais sous forme d'une solution contenant entre 0.71 - 0.72% et 0.78 - 0.82% d'iridium et titrée en HCl (relargable) à 0.104 g HCl / g de solution.

30 L'hydrolyse se fait par coulée de cette solution sur un pied de soude à température ambiante de telle sorte que le rapport molaire : n(HCl)/n(NaOH) = 1

Sur un pied d'eau déminéralisée (300.94 g) et de soude 1N (87.24 g) est coulé sous forte agitation (470 T /min) et sur 14 minutes 31.3 g de solution

toluénique à température ambiante. La réaction étant exothermique la température du milieu est régulée par bain de glace. Un milieu biphasique est obtenu. La pH phase aqueuse est compris entre 6 et 7 (papier pH). 41.99 g de noir de carbone 2S sont alors introduits dans le milieu. Le milieu est agité par agitation mécanique à TA et pendant 2h (pas d'exothermie observée).

Le contenu du ballon est transvasé dans un filtre pression (filtration sur carton) ainsi qu'une fraction de toluène (500 ml) ayant servi à rincer le contenu du ballon. Le noir est ensuite séché en étuve (55°C, sous 3 mbar) pendant 15 heures.

10 Les phases sont séparées et analysées.

Le dosage en iridium conduit aux valeurs suivantes rassemblées dans le tableau 3 ci-après :

TABLEAU 3

15

	% Ir	Répartition de l'iridium / masses
Phase aqueuse	29 - 29 p.p.m.	≈ 5 - 5.5 % (1)
Huile silicone	560 p.p.m.	≈ 5 - 5.5 % (1)
Toluène	< 10 p.p.m.	
Gâteau	0.44 - 0.45 %	80 - 89 % (2)

(1) : imprécision due au bilan matière < 100%

(2) : écart dû à la précision du dosage de la phase toluénique de départ.

20 L'efficacité est de 84.5% en moyenne.

La capacité du noir pour cette concentration de $2.94 \cdot 10^{-2}$ mole d'Ir / Kg de noir 2S.

Le pourcentage en poids de silicium et de chlore dans le noir de carbone sont les suivants

25 %Cl : 0.64 - 0.65

%Si : 0.2 - 0.3

Exemples 5 et 6 : récupération de l'iridium par adsorption, sur le mélange réactionnel (exemple 5) et sur le culot de distillation (exemple 6) :

Dans un réacteur parfaitement agité de 100cc, on charge environ soit 60 g
 5 de milieu réactionnel, soit 60 g de culot de distillation. On met en marche l'agitation et la température est maintenu à 20°C. On ajoute suivant les essais 1g, 5g ou 10g de noir de carbone 3S en poudre ou de résines sulfoniques. L'agitation est maintenu pendant 3 heures.

Ensuite, l'agitation est arrêté et on filtre le noir sur filtre buchner : on
 10 récupère une phase liquide (filtrat) et une phase solide (noir et iridium adsorbé). Les deux phases sont analysés pour déterminer la quantité d'iridium dans chaque phase.

Le tableau suivant donne les résultats :

	masse (g)	[Ir] ppm	masse Ir mg	résine g	noir g	Filtrat : Ir mg	% récupéré
MR	63.23	358	22.64		1	3.27	85
MR	57.70	358	20.66	1		17.56	15
Culot	60.45	9400	568.23		1	352.00	38
Culot	64.56	9400	606.86	1		530.00	13
MR	69.00	358	24.70		5	0.561	98
Culot	69.00	9400	648.6		5	111.58	83
Culot	62.80	10800	677.0		10	15.75	97

15

MR : milieu réactionnel ; charge initiale en iridium = 358 ppm massique.

Culot : culot de distillation ; charge initiale en iridium = 9400 à 10800 ppm massique.

20

% récupéré : pourcentage d'iridium récupéré sur le solide.

Exemple 7 : récupération de l'iridium par de la poudre de noir de carbone 3S (CECA) sur le culot de distillation:

Dans un réacteur parfaitement agité de 500cc, on charge 300 g de culot de distillation, avec une teneur en iridium de 9400 ppm massique. On met en marche l'agitation et la température est maintenu à 20°C. On ajoute 23g de noir de carbone 3S en poudre. L'agitation est maintenu pendant 3 heures.

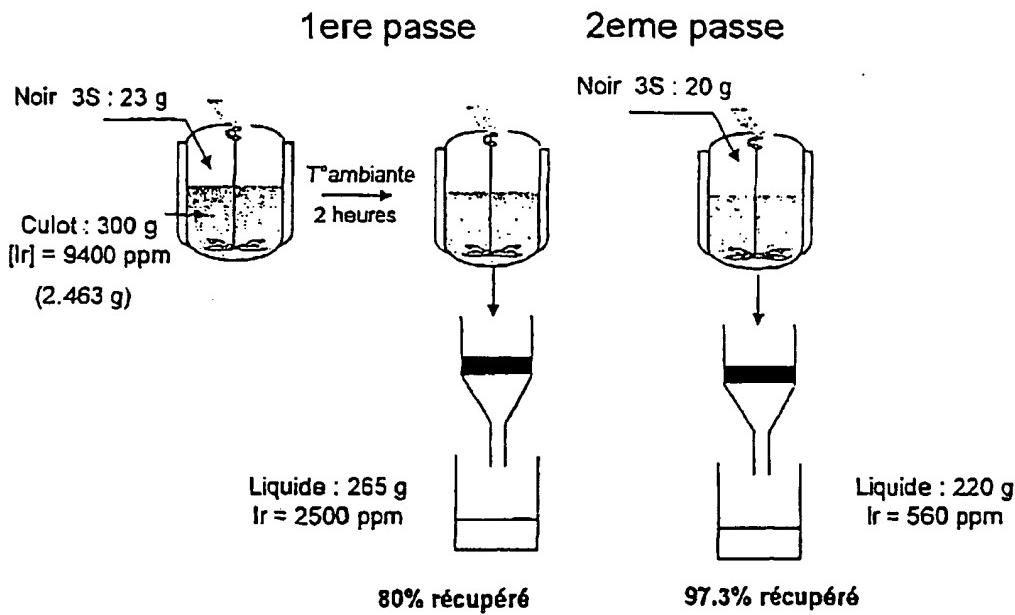
Ensuite, l'agitation est arrêté et on filtre le noir sur filtre buchner (filtration sous vide); on récupère une phase liquide (filtrat) et une phase solide (noir et iridium adsorbé). Les deux phases sont analysées pour déterminer la quantité d'iridium dans chaque phase :

- filtrat : concentration en iridium = 2500 ppm ;
- iridium récupéré sur le noir : 80% de la charge initiale soit 7520 ppm.

Le filtrat récupéré (265 g) est réintroduit dans le réacteur. On ajoute 20 g de noir et on agite pendant 3 heures. On filtre ensuite le solide sur filtre buchner ;

- filtrat : concentration en iridium = 560 ppm ;
- iridium récupéré sur le noir total : 97.3% de la charge initiale soit 9150 ppm.

Les résultats obtenus sont donnés dans le schéma ci-après :



Exemple 8 : récupération en continu de l'iridium par de la poudre de noir de carbone 3S (CECA) sur le culot de distillation :

On utilise un lit fixe de noir de carbone en granulés. Le diamètre du lit est de
5 1 cm et la longueur de 50 cm. La quantité de noir chargé dans le lit est de 20 g.
Le débit horaire de culot de distillation (avec une concentration en iridium de 9400
ppm massique) injecté correspond à 5 fois le volume du lit de noir de carbone,
soit un débit de 0.2 litres/h.

Dans ces conditions, la vitesse en fût vide est de 2.5 m/h et le temps de
10 perçage de 10 heures. La quantité de culot traité est de 2 litres, soit 19 grammes
d'iridium engagé. La quantité d'iridium récupéré dans le lit fixe est de
18,7 grammes (98.5% récupéré).

La capacité du noir en procédé continu est donc de 5 moles /kg.

15

20

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un halogénoalkyldialkylchlorosilane de formule (I) :

par réaction d'hydrosilylation d'un milieu réactionnel comportant un silane de formule (II) :

$$\text{Hal}-(\text{R}^2\text{R}^3)\text{Si-H}$$

et un halogénure d'alcène de formule (III) :

10 CH=CH-(CH2)s-2Hal

en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'hydrosilylation à base d'un métal de la mine du platine,

formules dans lesquelles :

- 15 - le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iodé,

- les symboles R² et R³, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle, et

- s représente un nombre entier compris entre 2 et 10 inclus,

20 ledit procédé étant caractérisé en ce que, en fin de réaction d'hydrogénosilylation, on procède aux récupérations du produit formé de formule (I) et du métal catalytique de la mine du platine, ledit métal se trouvant sous sa forme originale de catalyseur ou sous une forme transformée, la récupération dudit métal catalytique se faisant dans les conditions a), b) et c) suivantes :

25 a) la récupération du métal catalytique est effectuée :

 1. soit directement sur le milieu réactionnel en fin de réaction,
 2. soit sur le culot liquide de distillation comportant les sous-produits et le métal de la mine du platine ou ses dérivés, culot tel qu'il est obtenu après distillation du milieu réactionnel pour en séparer le produit de formule (I),

30 b) la récupération du métal catalytique est effectuée par mise en contact du milieu réactionnel ou du culot de distillation, avec une quantité efficace d'une substance solide adsorbant le métal de la mine du platine, et

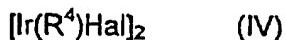
c) on réalise la séparation de l'adsorbant du métal de la mine du platine en vue de récupérer ledit métal.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de la mine
5 du platine est choisi parmi le platine l'iridium, le palladium, le ruthénium et l'osmium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que s est égal à trois et le métal de la mine du platine est l'iridium.

10

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur répond à la formule :



où :

15 - le symbole R^4 représente un ligand hydrocarboné insaturé comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, ledit ligant : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

20

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi :

- 25 di- μ -chlorobis(divinyltétraméthyldisiloxane)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
30 di- μ -iodobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
di- μ -chlorobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium, ou
di- μ -iodobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium.

6. Procédé selon les revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la teneur en catalyseur calculé en poids de catalyseur métal est supérieur à 30 p.p.m. calculées par rapport au poids total du mélange réactionnel formé par les 5 produits de formule (I), (II) et (III).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans le cas où l'étape d'adsorption est conduite sur le culot de distillation, le procédé comporte en outre - après l'étape de distillation du milieu 10 réactionnel - une étape supplémentaire de mise en contact du culot liquide avec de l'eau en présence éventuellement d'un solvant organique inerte vis-à-vis de HHal formé, en vue d'obtenir une phase aqueuse et une phase organique et d'hydrolyser ledit culot.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'adsorbant est du noir de carbone.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'adsorbant est un tamis moléculaire, une silice, une alumine activée, 20 ou une résine échangeuse d'ions.

10. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'eau est ajoutée en quantité suffisante pour que l'HHal formé ne soit pas à saturation dans la phase aqueuse.

25

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le produit de formule (I) est le 3-chloropropylidiméthylchlorosilane, le produit de formule (II) est le diméthylhydrogénochlorosilane et le produit de formule (III) est le chlorure d'allyle.

30

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'adsorption est mise en œuvre en discontinu (procédé

batch), par mise en contact du solide adsorbant de type poudre ou granulés avec le milieu réactionnel ou le culot de distillation.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé
5 en ce que l'adsorption est mise en œuvre en continu par mise en contact d'un solide adsorbant contenu dans une colonne ou un lit fixe ou une cartouche avec le mélange réactionnel ou le culot de distillation.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.